

# EUROPEAN PATENT OFFICE

029

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002296744  
PUBLICATION DATE : 09-10-02

APPLICATION DATE : 30-03-01  
APPLICATION NUMBER : 2001102470

APPLICANT : FUJII PHOTO FILM CO LTD;

INVENTOR : NAKAI YASUSHI;

INT.CL. : G03C 7/407 G03C 7/42

TITLE : PHOTOGRAPHIC PROCESSING COMPOSITION CONTAINING BISTRIAZINE  
DERIVATIVE AND IMAGE FORMING METHOD

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a processing composition for a silver halide color photographic sensitive material which suppresses stain due to the residual sensitizing dye of the sensitive material after processing and does not form a deposit or precipitate even in storage at low temperature.

SOLUTION: The processing composition for a silver halide photographic sensitive material contains a triazine derivative. An image forming method using the processing composition is provided.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-296744  
(P2002-296744A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別番号	F I	データベース (参考)
G 0 3 C	7/407	G 0 3 C	2 H 0 1 6
	7/42	7/407	
		7/42	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2001-102470(P2001-102470)	(71) 出願人	000006201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成13年3月30日 (2001.3.30)	(72) 発明者	鈴木 真 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	中井 泰史 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴木 武彦 (外 5 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビストリアジン誘導体を含有する写真処理組成物及び画像形成方法

(57) 【要約】

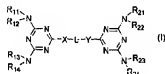
【課題】 処理後において感光材料の残留増感色素に起因するステインの低減が達成され、かつ処理組成物の低温保存時においても析出沈殿物の生じないハロゲン化銀カラー写真感光材料用処理組成物を提供すること。

【解決手段】 トリアジン誘導体を含有するハロゲン化銀写真感光材料用処理組成物、及びそれを用いる画像形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で表わされる化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料用写真処理組成物

## 【化1】



式中、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 及び $R_{24}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換又は無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Lはヘテロ環基を表し、X及びYはそれぞれ独立にNR<sub>5</sub>、O、Sを表し、R<sub>5</sub>は水素原子、C1-C6アルキル基を表す。 $R_{11}$ と $R_{12}$ とが、及び/又は、 $R_{13}$ と $R_{14}$ とが、及び/又は、 $R_{21}$ と $R_{22}$ とが、及び/又は、 $R_{23}$ と $R_{24}$ とがお互いに結合して環を形成してもよい。但し、分子内に-SO<sub>3</sub>M、-CO<sub>2</sub>M、又は-OHで表される基を少なくとも1つ含有し、ここでMは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はビリジニウムを表す。又、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 及び $R_{14}$ の少なくとも1つと、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 及び $R_{24}$ の少なくとも1つとがお互いに結合して環を形成することはない。更に、上記の式の分子内には、アゾ基を含有しない。

【請求項2】 一般式（I）においてLが6員環以上の含窒素ヘテロ環である請求項1に記載の写真処理組成物。

【請求項3】 一般式（I）においてLが6員環以上であり、且つ窒素を2つ以上含有するヘテロ環である請求項1に記載の写真処理組成物。

【請求項4】 請求項1から請求項3のいずれか1項に記載された一般式（I）において分子内にスルホ基とカルボキシル基の片方又は両方を合計2個以上有することを特徴とする写真処理組成物。

【請求項5】 発色現象処理に用いられることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載された写真処理組成物。

【請求項6】 漂白処理または漂白定着処理に用いられることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載された写真処理組成物。

【請求項7】 定着処理に用いられることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載された写真処理組成物。

【請求項8】 請求項1から請求項7のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料用写真処理組成物を用いることを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀カラー

写真感光材料用処理組成物に関し、特に処理後において感光材料の残留増感色素に起因するステインを低減する作用に優れ、かつ処理組成物の低温保存時において析出沈殿物の生じない組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】デジタルカメラやカラープリンターの目覚ましい進歩の中でハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理においては、高品質の画像を速やかに顧客に提供することが望まれている。しかし従来の処理方法の単なる時間短縮では感光材料中の増感色素が十分洗い出される前に処理が終了することになるため、カラープリントの白地部分において残留した多量の増感色素により画像が着色され鑑賞に耐え難くなった。またカラーネガティブフィルムにおいても最小濃度部の濃度が増加することによりカラーバランスが崩れ適正なプリントが提供できない事態を生じた。

【0003】さらに近年、高密度な撮影用感光材料において重要な基本技術である平板状ハロゲン化銀コートの使用は、単位面積あたり用いる増感色素量を増加できることから感度及び感度-粒状比の向上という効果をもたらす一方、処理後の感光材料に残留する増感色素量の増加させている。処理条件によっては、残留増感色素量の増加は無視できなくなり、カラーネガティブフィルムの最小濃度部の濃度増加やカラーリバーサルフィルムのハイレイト部が着色する現象を生じている。

【0004】リサーチディスクロージャー20733号には増感色素に起因する残色を除去する方法の一例としてビストリアジニルアミノスチルベンジルスルホン酸化合物を用いる方法が開示されており、この方法はカラー写真感光材料の処理において広く用いられてきた。特開平6-329936号には溶解性に優れたかつ時間短縮を短縮した処理でも残色を低減できるビストリアジニルアミノスチルベンジルスルホン酸化合物が開示されている。また米国特許第6,153,364号及び同6,153,365号には新規な構造をもつ安定性の高い化合物を用いた残色低減方法が提案されている。

【0005】しかし廃容器の低減やリサイクル性の向上または運搬、保管コストの削減等の理由による処理組成物のさらなる濃縮化が望まれており、濃縮化された高濃度下でも安定に溶解し、その溶解度以下で用いた場合に時間を短縮した処理においても十分な効果を示し、かつ保管時の化合物安定性に優れた化合物は見出されていなかった。

## 【0006】

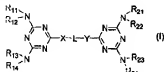
【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は、処理後において感光材料の残留増感色素に起因するステインの低減が達成され、かつ処理組成物の低温保存時において析出沈殿物の生じないハロゲン化銀カラー写真感光材料用処理組成物を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】前記の課題は、以下の発明により解決された。すなわち、

(1) 下記一般式(1)で表わされる化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料用写真処理組成物

【化2】



【0008】式中、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 及び $R_{24}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換又は無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、 $X$ 及び $Y$ はそれぞれ独立に $N$ 、 $R_5$ 、 $O$ 、 $S$ を表し、 $R_5$ は水素原子、 $C_1-C_6$ アルキル基を表す。 $R_{11}$ と $R_{12}$ とが、及び/又は、 $R_{13}$ と $R_{14}$ とが、及び/又は、 $R_{21}$ と $R_{22}$ とが、及び/又は、 $R_{23}$ と $R_{24}$ とがお互いに結合して環を形成してもよい。但し、分子内に $-SO_3M$ 、 $-CO_2M$ 、又は $-OH$ で表される基を少なくとも1つ含有し、ここで $M$ は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はビリジニウムを表す。又、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 及び $R_{14}$ の少なくとも1つと、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 及び $R_{24}$ の少なくとも1つとがお互いに結合して環を形成することはない。更に、上記の式の分子内には、アゾ基を含有しない。

【0009】(2) 一般式(1)において $L$ が6員環以上の含窒素ヘテロ環である(1)に記載の写真処理組成物。

【0010】(3) 一般式(1)において $L$ が6員環以上であり、かつ窒素を2つ以上含有するヘテロ環である(1)に記載の写真処理組成物。

【0011】(4) (1)から(3)のいずれか1項に記載された一般式(1)において分子内にスルホ基とカルボキシ基の片方又は両方を合計2個以上有することを特徴とする写真処理組成物。

【0012】(5) 発色現像処理に用いられることを特徴とする(1)から(4)のいずれか1項に記載された写真処理組成物。

【0013】(6) 漂白処理または漂白定着処理に用いられることを特徴とする(1)から(4)のいずれか1項に記載された写真処理組成物。

【0014】(7) 定着処理に用いられることを特徴とする(1)から(4)のいずれか1項に記載された写真処理組成物。

【0015】(8) (1)から(7)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料用写真処理組成物を用いることを特徴とする画像形成方法。

【0016】

【発明の実施の形態】一般式(1)について詳しく説明する。

【0017】 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 及び $R_{24}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換又は無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、アルキル基としては、好ましくは炭素数1-20、より好ましくは1-8、更に好ましくは1-4の置換もしくは無置換のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、1-プロピル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -オクチル基、スルホメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-スルホエチル基、2-メトキシエチル基、2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]エチル基、2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]エチル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、3,4-ジヒドロキシプロピル基、2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシル基が挙げられる。アリール基としては、好ましくは炭素数6-20、より好ましくは6-10、更に好ましくは6-8の置換もしくは無置換のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基、3-カルボキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、3,5-ジカルボキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-スルホフェニル基、4-スルホフェニル基が挙げられる。ヘテロ環基としては、好ましくは炭素数2-20、より好ましくは2-10、更に好ましくは2-8の置換もしくは無置換の、5又は6員環のヘテロ環基であり、例えば2-フリル基、2-ビリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基が挙げられる。

【0018】 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 及び $R_{24}$ は好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、スルホメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-スルホエチル基、2-メトキシエチル基、2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]エチル基、2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]エチル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、3,4-ジヒドロキシプロピル基、フェニル基、3-カルボキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、3,5-ジカルボキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-スルホフェニル基、4-スルホフェニル基であり、更に好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、スルホメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-スルホエチル基、2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]エチル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、フェニル基、3-カルボキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、3,5-ジカルボキシフェニル基、4-スルホフェニル基である。

【0019】 $L$ で表されるヘテロ環基としては、好ましくは炭素数2-20、より好ましくは2-10、更に好

ましくは2-8の置換もしくは無置換のヘテロ環基であり、例えば3, 5-(1, 2, 4-トリアゾール)-ジイル基、3, 5-イソチアゾールジイル基、2, 6-ピリジンジイル基、2, 6-ピラジンジイル基、2, 6-ピリミジンジイル基、3, 6-ピリダジンジイル基、1, 4-フタラジンジイル基が挙げられる。

【0020】X及びYはそれぞれ独立に $\text{NR}_9$ 、O、Sを表し、 $\text{R}_9$ で表される置換基は水素原子、炭素数1-6のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基が挙げられる)である。

【0021】 $\text{R}_{11}$ と $\text{R}_{12}$ とが、及び/又は、 $\text{R}_{13}$ と $\text{R}_{14}$ とが、及び/又は、 $\text{R}_{21}$ と $\text{R}_{22}$ とが、及び/又は、 $\text{R}_{23}$ と $\text{R}_{24}$ とがお互いに結合して環を形成してもよい。形成する環は5員環又は6員環であることが好ましい。又、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ 、 $\text{R}_{13}$ 及び $\text{R}_{14}$ の少なくとも1つと、 $\text{R}_{21}$ 、 $\text{R}_{22}$ 、 $\text{R}_{23}$ 及び $\text{R}_{24}$ の少なくとも1つとお互いに結合して環を形成することはない。

【0022】一般式(1)で表される化合物(以下、「本発明の化合物」ともいう)はカルボキシル基、スルホ基または水酸基を有し、好ましくは分子内にスルホ基とカルボキシル基の片方又は両方を合計2個以上有する。これらはフリー体でも塩でもよく、塩の場合の対塩は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはピリジニウムである。そのうちアルカリ金属、アルカリ土類金属が好ましく、特に好ましいのはNaおよびKである。アンモニウム基としては、例えばアンモニウム、トリエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムが挙げられ、そのうちアンモニウムが好ましい。

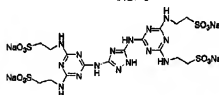
【0023】更に、上記一般式(1)で表される化合物の分子内にはアゾ基は含有されない。

【0024】以下に本発明の化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

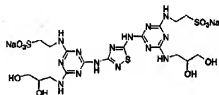
【0025】

【化3】

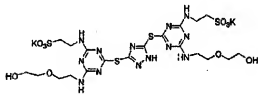
1)



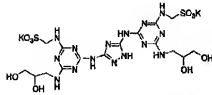
2)



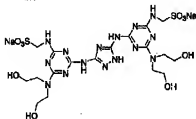
3)



4)

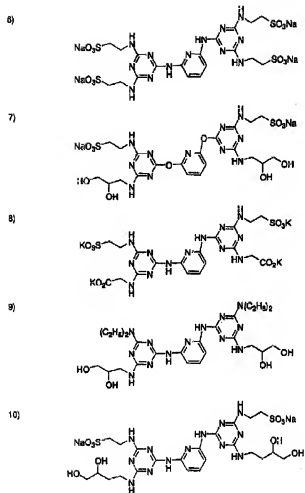


5)



【0026】

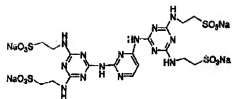
【化4】



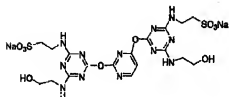
[0027]

[化5]

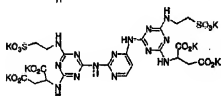
11)



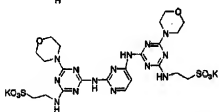
12)



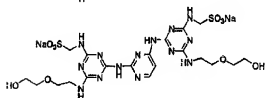
13)



14)

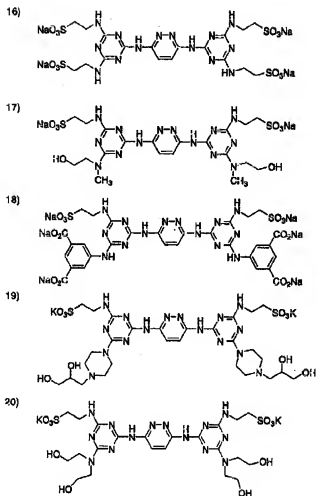


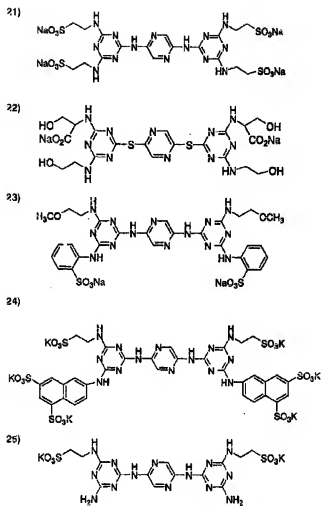
15)

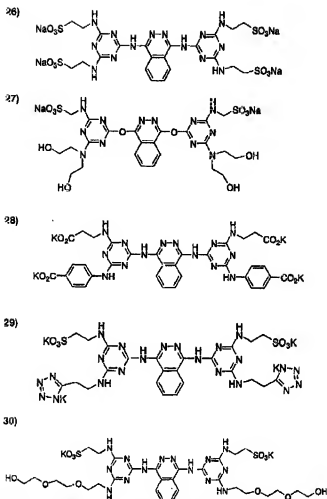


[0028]

[化6]







【0031】本発明の一般式（I）で表される化合物が分子内に不斉炭素を複数個有する場合、同一構造に対して複数の立体異性体が存在するが、本発明は可能性のある全ての立体異性体を示しており、複数の立体異性のうち1つだけを使用することも、あるいはそのうちの数種を混合物として使用することもできる。

【0032】本発明の一般式（I）で表される化合物は、それぞれ1種を用いても複数併用してもよく、用いる化合物の数と含有させる処理組成物の種類は任意に選ぶことができる。

【0033】次に本発明における処理組成物について詳しく述べる。本発明における処理組成物とは上記一般式（I）で表される化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とし、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像形成を行うための処理に必要とされる処理組成物を表わし、具体的には発色現像組成物、漂白組成物、漂白定着組成物、定着組成物、水洗組成物及び安定化組成物が挙げられ、さらに黒白現像組成物、反転組成物及び前漂白組成物であってもよく、また上記各処理組成物は、調合処理剤組成物をも包含する。本発明の処理組成物は、好

ましくは発色現像組成物及び黒白現像組成物であり、その中でも発色現像組成物である。とりわけカラープリント材料用の発色現像組成物に適用されたときに、とくに発明の効果が大きい。これらの処理組成物はタンク液または補充液として使用濃度で準備されても、濃縮液として準備されてもよい。本発明の処理組成物が濃縮液の場合、使用に際して水と定められた比率で混合されて補充液またはタンク液として用いられる。本発明の化合物は溶液状態の組成物での析出安定性に優れたことを特徴としているので、濃厚液体形態の単液あるいは調合処理剤組成物において発明の効果が大きい。本発明の化合物を顆粒、錠剤、粉末あるいはスラリー状の各処理剤組成物に用いてもよい。

【0034】また本発明の写真処理組成物は添加物組成物であってもよい。添加物組成物とは、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像形成を行うための処理に必要とされるタンク液または補充液に処理前または処理中に添加して写真性能を調節する機能を有する組成物である。

【0035】本発明の処理組成物において、一般式（I）の化合物の濃度は使用液において好ましくは0.

0.5~20mmol/Lであり、より好ましくは0.15~15mmol/L、更に好ましくは0.2~10mmol/Lである。また本発明の処理組成物が水または他の処理組成物で希釈されたもの使用される場合、処理組成物中の濃度は使用液での濃度に濃縮倍率を掛けた値である。

【0036】本発明の画像形成方法は処理工程の少なくとも1つに本発明の処理組成物を用いる。複数の工程またはすべての工程に本発明の処理組成物を用いてもよい。

【0037】本発明の処理組成物の製造方法にはいくつかの方法があるが、下記の3通りの方法がよい結果を与える。ただし本発明の実施にあたってはその製造方法が下記の3方法に限定されるものではない。

【0038】【方法A】少量の水をあらかじめ混合槽に導き、その中に構成薬品類を攪拌しながら順次投入していく方法。

【0039】【方法B】あらかじめ構成薬品類を混合しておいて混合槽中に少量の水を一気に投入する方法。

【0040】【方法C】構成薬品類をあらかじめ適切なグループに分けそれぞれを水または親水性有機溶媒に溶解して濃厚溶液とした後、各濃厚溶液を混合する方法。また各方法を部分的に取り入れた製造方法も実施できる。

【0041】次に本発明の処理組成物が、現像組成物、漂白組成物、漂白定着組成物、定着組成物、水洗組成物及び安定化組成物、添加物組成物である場合について、各組成物について説明する。

【0042】本発明の発色現像組成物はカラー現像薬を含有するが、公知の芳香族第1級アミンカラー現像薬が好ましく、特にp-フェニレンジアミン誘導体が好ましい。以下に代表例を示すが、これらに限定されるものではない。また、近年黑白感光材の中には、カラーが黒色に発色するように添加されており、汎用の発色現像液を用いて黑白画像を形成するものもあるが、本発明の処理組成物はこの種の感光材料にも適用される。

【0043】1) N、N-ジエチル-p-フェニレンジアミン

2) 4-アミノ-N、N-ジエチル-3-メチルアニリン

3) 4-アミノ-N-(β-ヒドロキシエチル)-N-メチルアニリン

4) 4-アミノ-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アニリン

5) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アニリン

6) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン

7) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン

8) 4-アミノ-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチルアニリン

9) 4-アミノ-N、N-ジエチル-3-(β-ヒドロキシエチル)アニリン

10) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-メトキシエチル)アニリン

11) 4-アミノ-3-メチル-N-(β-エトキシエチル)-N-エチルアニリン

12) 4-アミノ-3-メチル-N-(3-カルバモイルプロピル)-N-n-プロピルアニリン

13) 4-アミノ-3-メチル-N-(4-カルバモイルブチル)-N-n-プロピルアニリン

14) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ヒドロキシピロリジン

15) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ヒドロキシメチルピロリジン

16) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ヒドロジシカルボキサミド。

【0044】上記p-フェニレンジアミン誘導体のうち例示化合物5)、6)、7)、8)及び12)が好ましく好ましく、5)及び8)が特に好ましい。これらのp-フェニレンジアミン誘導体は、固体状態において通常、硫酸塩、塩酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、ナフタレンジスルホン酸塩、N、N-ビス(スルホン酸エチル)ヒドロキシルアミン塩等である。また対塩をもたないフリー体として添加されてもよい。上記芳香族第1級アミン現像薬の濃度は使用液において好ましくは4~100mmol/Lであり、より好ましくは6~50mmol/Lであり、さらに好ましくは8~25mmol/Lである。

【0045】本発明の発色現像組成物には発色現像薬の析出を防止する化合物を添加してもよく、ポリエチレングリコール類、アリールスルホン酸類、アルキルスルホン酸類あるいは特開平11-174643号記載の尿素化合物が挙げられる。このうち写真性への影響が特に小さくかつ良好な効果を示すジエチレングリコール、ポリエチレングリコール300、p-トルエンスルホン酸及びその塩、炭素数5から9の直鎖アルキルスルホン酸及びその塩あるいはエチレン尿素が特に好ましい。

【0046】本発明の発色現像組成物はカラー現像薬の空気酸化による劣化を防止する化合物すなわち保恒剤を含有することが好ましい。無機保恒剤としては亜硫酸塩及びヒドロキシルアミンが好ましく、これらは顕著な保恒作用を示し、さらに有機保恒剤と併用することも好ましい。亜硫酸塩及びヒドロキシルアミンは対象感光材によっては発色現像過程において写真特性に好ましくない影響を与える場合があるため、どちらか一方のみを含有させる場合、あるいは実質的に含有させず有機保恒剤のみを用いる場合もある。

【0047】有機保恒剤としては、ヒドロキシルアミン誘

導体、ヒドロキサン酸類、ヒドラジド類、フェノール類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、アルコール類、縮環式アミン類、環状アミド類、サリチル酸類、ポリエチレンジアミン類、アルカノールアミン類、芳香族ポリヒドロキシ化合物類、特開平3-56456号、同3-33845号記載されているヒドロキシルアミン誘導体や同3-33846号、同6-148841に記載の化合物が好ましい。

【0048】ヒドロキシルアミン誘導体はアルカノールアミン類と併用することが、連続処理における発色現像液の安定性向上の点から好ましい。ヒドロキシルアミン類と併用に特に好ましい化合物としてはトリイソプロパノールアミン、トリエタノールアミンが挙げられる。また環状アミン化合物と併用することも好ましく、その中でも $\epsilon$ -カプロラクタムが特に好ましい。

【0049】本発明の発色現像組成物のpHは9.5～13.5が好ましく、それから調整されるカラー現像液は好ましくはpH9.0～12.2であり、より好ましくはpH9.9～11.2である。pHを保持するためには緩衝剤を添加するのが好ましく、緩衝剤としては炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩といった無機塩のカリウム塩またはナトリウム塩が好ましい。また5-スルホサリチル酸、 $\beta$ -アラニン、プロリン、トリスヒドロキシメタン等の有機化合物も好ましく用いられるが、本発明はこれらの化合物に限定されない。上記緩衝剤の濃度はカラー現像補充剤の濃度として0.1mol/L以上、特に0.1～0.4mol/Lとなるように含有させる。

【0050】本発明の発色現像組成物にはカルシウム、マグネシウム等の沈殿防止剤である各種キレート剤を添加することができる。キレート剤は1種用いても2種以上用いてもよい。好ましい化合物としてはニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N、N、N-トリメチレンジアミンホスホン酸、エチレンジアミン-N、N'、N'-トリメチレンジアミンホスホン酸、エチレンジアミンコハク酸(s、s体)、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチルデニ-1、1-ジホスホン酸、1,2-ジヒドロキシベンゼン-4,6-ジスルホン酸等が挙げられる。キレート剤の量はカラー現像液中の金属イオンを溶解するのに十分な量であればよく、通常0.1g/L～10g/L程度になるよう添加する。

【0051】本発明の発色現像組成物には必要により任意の現像促進剤を添加できる。現像促進剤としてはポリアルケンオキサイド、1-フェニル-3-ピラゾリジン類、アルコール類、カルボン酸類等が挙げられる。

【0052】本発明の発色現像組成物には必要により任意のカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては塩化ナトリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム等の金属ハロゲン化合物及び含窒素複素環化合物に代表される有

機カブリ防止剤が挙げられる。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソイミダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチルベンズイミダゾール、イソイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、アデニン等が挙げられる。またその他アルキルカルボン酸、アリールカルボン酸 糖類を必要に応じて添加してもよい。

【0053】本発明に適用される発色現像においてカラープリント基材の場合、処理温度は好ましくは30～55℃であり、より好ましくは35～50℃、さらに好ましくは38～45℃である。現像時間は好ましくは5～90秒であり、より好ましくは8秒～60秒、さらに好ましくは10秒～45秒である。補充量は少ない方が好ましいが感光材料1m<sup>2</sup>あたり、15～200mLが適当であり、好ましくは20～120mL、より好ましくは30～60mLである。

【0054】カラーネガティブフィルムの場合、処理温度は好ましくは30～55℃であり、より好ましくは35～50℃であり、更に好ましくは38～45℃である。現像時間は好ましくは45秒～5分であり、より好ましくは60秒～4分、さらに好ましくは90秒～3分15秒である。補充量は少ない方が好ましいが24ex p.1本あたり、10～200mLが適当であり、好ましくは12～60mL、より好ましくは15～30mLである。

【0055】カラーリバーサルフィルムの場合、処理温度は好ましくは32～45℃であり、より好ましくは35～40℃であり、更に好ましくは36.5～39.5℃である。現像時間は好ましくは4分～8分であり、より好ましくは5分～7分、さらに好ましくは5分30秒～6分30秒である。補充量は少ない方が好ましいが感光材料1m<sup>2</sup>あたり、1000～3000mLが適当であり、好ましくは1500～2800mL、より好ましくは2000～2400mLである。

【0056】特開平11-174643号、特開平11-194461号及び特開平11-194462号に記載されている補充液を濃縮化した発色現像組成物は好ましい形態の例である。

【0057】本発明の漂白組成物及び漂白定着組成物において用いられる漂白剤としては、公知の漂白剤を用いることができるが、特に鉄(III)の有機錯塩(例えばアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩)、過硫酸塩、過酸化水素などが好ましい。また2種以上の漂白剤を混合して用いてよい。

【0058】これらのうち、鉄(III)の有機錯塩は迅速性と環境汚染防止の観点から特に好ましい。鉄(II)

1) の有機錯塩を形成するために有用なアミノポリカルボン酸またはそれらの塩を列挙すると、生分解性のあるエチレンジアミンコハク酸(s, s-体)、N-(2-カルボキシエチル)エチル-L-アスパラギン酸、β-アラニン四酢酸、メチルイミノジ酢酸をはじめ、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1,3-プロピレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸などの化合物を挙げることができる。これらの化合物はナトリウム、カリウム、リチウムまたはアンモニウム塩のいずれでもよい。またキレート剤を第二鉄錯塩形成に必要な量以上に過剰に用いてもよい。漂白液または漂白定着液中の漂白剤濃度は使用液で0.01~1.0mol/L、好ましくは0.05~0.5mol/L、より好ましくは0.1~0.5mol/Lである。

【0059】漂白組成物または漂白定着組成物に緩衝剤を添加するのが好ましい。緩衝剤は意図するpHにより選択されるが好ましい化合物としては、コハク酸、マレイン酸、グリコール酸、マロン酸、フマル酸、コハク酸、スルホコハク酸、酢酸等の有機酸またはイミダゾール、ジメチルイミダゾール等の有機塩基、あるいは特開9-211819号に記載の一般式(A-a)及び一般式(B-b)で表わされる化合物が挙げられる。これらの化合物の添加量は使用液において0.005mol/L~3.0mol/Lが好ましく、さらに好ましくは0.05mol/L~1.5mol/Lである。漂白液のpH領域はpH2~7が好ましく、pH3~6が特に好ましい。漂白定着の場合pH3~8が好ましく、pH4~7がさらに好ましい。

【0060】本発明に適用されるカラープリント基材の漂白定着において、処理温度は好ましくは30~55℃であり、より好ましくは35~50℃、さらに好ましくは38~45℃である。漂白定着時間は好ましくは5~90秒であり、より好ましくは8秒~60秒、さらに好ましくは10秒~45秒である。補充量は少ない方が好ましいが感光材料1m<sup>2</sup>あたり、20~200mLが適当であり、好ましくは25~120mL、より好ましくは30~50mLである。

【0061】カラーネガティブフィルムの漂白において、処理温度は好ましくは30~55℃であり、より好ましくは35~50℃であり、更に好ましくは38~45℃である。漂白時間は好ましくは12秒~2分であり、より好ましくは15秒~1分15秒、さらに好ましくは18秒~60秒である。補充量は少ない方が好ましいが24exp. 1本あたり、2.5~50mLが適当であり、好ましくは3~25mL、より好ましくは4~12mLである。

【0062】カラーリバーサルフィルムの漂白において、処理温度30~45℃であり、好ましくは33~40℃であり、より好ましくは37~39℃である。漂白

時間は4分~8分であり、好ましくは5分~7分、さらに好ましくは5分30秒~6分30秒である。補充量は少ない方が好ましいが感光材料1m<sup>2</sup>あたり、160~400mLが適当であり、好ましくは180~300mL、より好ましくは200~250mLである。

【0063】本発明の漂白定着組成物及び定着組成物において使用される定着剤は、公知の定着剤、すなわちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム等のチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム等のチオシアン酸塩、エチレンジスチルコロール酸、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールや特開4-317055号に記載のチオエーテル化合物、チオ尿素類あるいは特開4-143757号及び特開4-230749号記載のメソイオン化合物等の水溶性ハロゲン化銀溶解剤であり、これらを1種あるいは2種以上混合して使用することができる。定着剤としてはチオ硫酸塩、特にチオ硫酸アンモニウムの使用が好ましい。定着液または漂白定着液中の定着剤濃度は0.3~2mol/Lが好ましく、さらに好ましくは0.5~1.5mol/Lである。

【0064】定着組成物に緩衝剤を添加することが好ましいことは前述の通りであるが、漂白定着組成物においても緩衝剤を添加するのが好ましい。好ましい緩衝剤としてはイミダゾール、ジメチルイミダゾール等のヘテロ環有機塩基、タウリン等のアミノアルコール、スルホン酸、またはコハク酸、マレイン酸、マロン酸等の二価塩基酸類が挙げられる。pHは3~8が好ましく、さらにpH4~7が好ましい。

【0065】本発明の漂白定着組成物、定着組成物には、保恒剤として亜硫酸イオンを放出する化合物すなわち亜硫酸塩、重亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩等を含有することが好ましく、これらはカリウム塩、ナトリウム塩またはアンモニウム塩として添加されることが好ましい。またp-トルエンスルフィン酸、m-カルボキシベンゼンスルフィン酸、p-アミノベンゼンスルフィン酸等のアリールスルフィン酸を含有することも好ましい。これらの化合物は使用液において0.02~1.0mol/L含有させることが好ましい。保恒剤としては上記のほか、アスコルビン酸やカルボニル重亜硫酸付加物あるいはカルボニル化合物を添加してもよい。

【0066】本発明の漂白定着組成物、定着組成物には画像保存性向上のため安定な銀イオンを形成するメルカプトリアゾール、アミノメルカプトリアゾール、N-メチルメルカプトイミダゾール等のメルカプト含窒素ヘテロ環化合物や現像主薬の洗い出しを促進する特開5-303185号に記載のビスアミン類及びビスアミン類あるいはモノアミン類を添加してもよい。その他本発明の漂白定着組成物、定着組成物にはポリエチレングリコールやポリビニルピロリドン等のポリマー類、キレート剤、消泡剤、防カビ剤等を必要に応じて添

加してもよい。

【0067】本発明が適用されるカラープリント感材の漂白定着において、処理温度、漂白定着時間及び補充量は前述のとおりである。カラーネガティブフィルムの定着において、処理温度は好ましくは30～55℃であり、より好ましくは35～50℃であり、更に好ましくは38～45℃である。漂白時間は好ましくは20秒～2分であり、より好ましくは30秒～1分40秒、さらに好ましくは35秒～1分20秒である。補充量は少ない方が好ましいが24expt. 1あたり、4～60mLが適当であり、好ましくは5～40mL、より好ましくは6～30mLである。

【0068】カラーリバーサルフィルムの定着において、処理温度は好ましくは30～45℃であり、より好ましくは33～40℃であり、更に好ましくは37～39℃である。定着時間は好ましくは2分～6分であり、より好ましくは3分～5分、さらに好ましくは3分30秒～4分30秒である。補充量は少ない方が好ましいが感光材料1m<sup>2</sup>あたり、800～2000mLが適当であり、好ましくは900～1500mL、より好ましくは1000～1250mLである。

【0069】本発明の水洗組成物及び安定組成物には残存するマゼンタカラーに起因する色素の退色やステインの生成を防ぐためホルマリン、アセトアルデヒド、ヒルビナルデヒド、米国特許第4921779号記載のホルムアルデヒド重亜硫酸付加物あるいは特開平5-34889号記載のN-メチロール化合物を添加してもよい。またp-トルエンスルホン酸、m-カルボキシベンゼンスルホン酸、p-アミノベンゼンスルホン酸等のアリールスルホン酸を含有することは好ましい。また水切り剤として界面活性剤、硬水軟化剤としてキレート剤、pH調整のために緩衝剤、消泡剤、防曇剤や殺菌剤等を必要に応じて添加してもよい。好ましいpHは4～10であり、さらに好ましくは5～8である。温度は感光材料の用途、特性等で種々設定しうるが、一般には20℃～50℃、好ましくは25℃～45℃である。

【0070】本発明の処理組成物を用いて処理される写真要素は、感光材料として通常のハロゲン化銀、例えば塩化銀、臭化銀、臭ヨウ化銀、塩臭化銀、塩ヨウ化銀及びそれらの混合物等のいずれも含有することができる。一つの態様では、この写真要素は少なくとも50mol%以上の塩化物、より好ましくは少なくとも90mol%以上の塩化銀を含有する高塩化銀要素であり例えばカラープリント感材に用いることが多い。

【0071】別の態様では、少なくとも一種の乳剤が主として臭化銀（少なくとも50mol%の臭化銀）である。最も好ましくはこの写真要素が一種以上の色記録を有し、各色記録はカラーネガティブフィルム及びカラーリバーサルフィルムに用いられるような一種以上の主と

して臭化銀乳剤を有する。本発明を実施して処理される写真要素は単色要素もしくは多色要素となることができる。またこの要素には当該技術分野では公知の磁気記録層も有することができる。

【0072】個々の写真要素の詳細は例えばサーチデイスクロージャー（以下RDと略する。）に記載されており、RD17643 23～27ページ、RD18716647～650ページ、RD307105 866～868ページ、873～879ページ、RD36544 501～541ページを挙げることができる。これらは有用なハロゲン化銀乳剤（ネガまたはポジ型）及びその調製方法、各種増感剤、色素形成カプラー、画像色素安定化剤、染料、紫外線吸収剤、フィルター、バインダー、硬脂剤、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤、スタチック防止剤、マトリ、紙及びフィルム支持体、あるいはネガ像及びポジ像形成カラー要素の種々の画像形成法等に関するものである。

【0073】本発明の処理組成物が、調合処理剤組成物である場合は、使用液に含まれる全成分を一つの組成物に含ませた形態すなわち一剤構成とするのが有利であるが、発色現像組成物や漂白定着組成物において構成成分を長期間直接させておくことが望ましくない場合は、構成成分を2つ以上の液剤又は固形剤あるいはその両方に分離して2剤あるいは3剤構成の処理剤組成物としてもよく、このような調合処理剤の構成を、通常国際規格ISO5989の呼称に従い1、2、3パート構成と呼んでいる。本発明の処理組成物はパートに分類することにより発明の効果や特徴が失われるものではない。このうち発色現像組成物に関してはとりわけ1パート構成が望ましい。

【0074】本発明の処理組成物の容器には容器内容に応じた公知の材料を用いることができ、容器が単一の材料から作られても、複合材料、例えば気体透過性の高い材料とアルカリに安定性の高い材料からなる複合材料によって作られていてもよい。リユース、リサイクル性の観点からは容器が単一素材で構成されることが好ましい。容器に用いられる材料は、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、ABS樹脂、エポキシ樹脂、ナイロンなどのポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、PVAc、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン樹脂であり、その中でもポリエチレンテトラフラート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂を単一素材として構成された容器が好ましく、その中でもポリエチレン樹脂が好ましく、さらに高密度型ポリエチレン樹脂（HDPE）が容器材料として好ましい。

【0075】本発明に用いられる容器の材料には処理組成物に影響を与えない限り、カーボンブラック、チタンホワイト、顔料、炭酸カルシウム、材料に相溶性のある

可塑剤等を含ませることもできる。容器の材料として好ましくは材料中のポリエチレンの比率が85%以上で可塑剤を含まないものがよく、さらに好ましくは材料中のポリエチレンの比率が95%以上で可塑剤を含まないものがよい。

【0076】本発明の処理組成物を充填する容器の形状と構造は、目的に応じて任意に設計することができる。定型ボトルのほか、特開平1-235950号に記載の伸縮自在型、特開昭62-134626号に記載のフレキシブル隔壁つきの容器等も使用することができる。特開平11-282148号に記載の容器は容量、スペース効率、自立性、形状保存性及びリユース、リサイクルの点から本発明の処理組成物の容器として特に好ましい。本発明の複数の組成物が同じ形状と容積を有する単

一の構成材料で作られた容器に充填され、さらにそれらの容器が単一のカートリッジ内に組み込まれているキットは好ましい態様であり、特開2000-3014号に記載のカートリッジを例として挙げることはできる。カートリッジにおいて処理組成物の組み合わせは任意に選ぶことができる。特開平11-295858号、特開平11-288068号に記載のカートリッジは現像組成物、漂白組成物、定着組成物が組み込まれた好ましい態様である。

【0077】

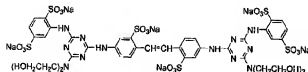
【実施例】以下に、処理組成物の沈殿析出に対する安定性及び写真特性を示すことにより、実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

##### (1) 発色現像組成物の調製

本発明の化合物	表1参照
蛍光増白剤 (FL-1)	1.75 g
トリソプロパノールアミン	34.0 g
エチレンジアミン4酢酸	15.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.80 g
ポリエチレングリコール平均分子量300	40.0 g
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-ジスルホン酸ナトリウム	2.0 g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	55.0 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)アニリン・3/2硫酸塩・モノハイドレート	55.0 g
水酸化カリウム	19.0 g
水酸化ナトリウム	24.0 g
炭酸カリウム	100.0 g
水を加えて全量	1000 mL
pH	13.2

【化9】



R-1

##### 【0078】(2) 感光材料調製の調製

紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆した支持体の表面にコロナ放電処理を行った後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層から第七層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料P-1を作成した。各写真構成層用の塗布液は以下のようを作成した。第五層塗布液調製

シアンカプラー (ExC) 300 g、色像安定剤 (Cp

d-1) 250 g、色像安定剤 (Cpd-14) 30 g、色像安定剤 (Cpd-15) 100 g、色像安定剤 (Cpd-16) 80 g、色像安定剤 (Cpd-17) 50 g、色像安定剤 (Cpd-18) 10 gを、溶媒 (Sol v-6) 230 g及酢酸エチル350 mlに溶解し、この液をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25 g含む10%ゼラチン水溶液6500 gに乳化分散させて乳化分散物Cを調製した。

【0079】一方、塩臭化銀乳剤C(立方体、平均粒子

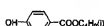
サイズ0.40 $\mu$ mの大サイズ乳剤Cと0.30 $\mu$ mの小サイズ乳剤Cとの5:5混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11。各サイズ乳剤とも臭化銀0.5モル%を、塩化銀乳剤を基本とする粒子表面の一部に局在させた。)を調製した。  
【0080】この乳剤には下記に示す赤感性増感色素GおよびHが、銀1モルあたり大サイズ乳剤Cに対してはそれぞれ9.0 $\times 10^{-5}$ モルまた小サイズ乳剤Cに対しては12.0 $\times 10^{-5}$ モルそれぞれ添加されている。またこの乳剤の化学熱成は硫黄増感剤と金増感剤を添加して最適に行われた。

【0081】前記乳化分散物Cと臭化銀乳剤Cとを混

(Ab-1) 防食剤



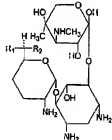
(Ab-2) 防食剤



(Ab-3) 防食剤



(Ab-4) 防食剤



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
a -CH <sub>3</sub>	-NHCH <sub>3</sub>
b -CH <sub>3</sub>	-NH <sub>2</sub>
c -H	-NH <sub>2</sub>
d -H	-NHCH <sub>3</sub>

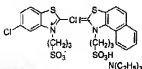
a,b,c,d=1:1:1:1 混合物

【0084】各感光性乳剤の臭化銀乳剤には以下の分光増感色素をそれぞれ用いた。

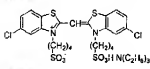
【0085】青感性乳剤

【化11】

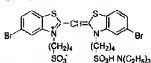
(増感色素A)



(増感色素B)



(増感色素C)



【0086】(増感色素A及びCをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては0.42 $\times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては0.50 $\times 10^{-4}$ モル添

加溶解し、下記の組成となるように第五層塗布液を調製した。乳剤塗布量は微量換算塗布量を示す。

【0082】第一層から第四層および第六層、第七層の塗布液も第五層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。また各層にAb-1、Ab-2、Ab-3およびAb-4をそれぞれ全量が15.0mg/m<sup>2</sup>、60.0mg/m<sup>2</sup>、5.0mg/m<sup>2</sup>および10.0mg/m<sup>2</sup>となるように添加した。

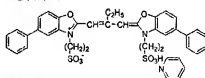
【0083】

【化10】

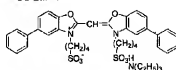
加した。増感色素Bをハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳剤に対しては3.4 $\times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては4.1 $\times 10^{-4}$ モル添加した。)緑感性乳剤

【化12】

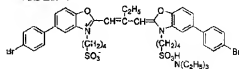
(増感色素D)



(増感色素E)



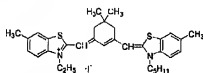
(増感色素F)



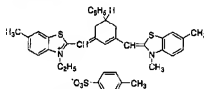
【0087】(増感色素D)をハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては $3.0 \times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $3.6 \times 10^{-4}$ モル添加した。増感色素Eをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては $4.0 \times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $7.0 \times 10^{-5}$ モル添加した。また増感色素Fをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては $2.0 \times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $2.8 \times 10^{-4}$ モル添加した。) 赤感性乳剤

## 【化13】

(増感色素G)

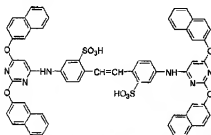


(増感色素H)



【0088】(増感色素G及びH)をハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては $8.0 \times 10^{-5}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $10.7 \times 10^{-5}$ モル添加した。さらに下記の化合物Iを赤感性乳剤にハロゲン化銀1モルあたり $3.0 \times 10^{-3}$ モル添加した。) 【化14】

(化合物I)



【0089】青感性乳剤層(第一層)、緑感性乳剤層(第三層)および赤感性乳剤層(第五層)に対し1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり $3.3 \times 10^{-4}$ モル、 $1.0 \times 10^{-3}$ モルおよび $5.9 \times 10^{-4}$ モル添加した。

【0090】第二層、第四層、第六層および第七層にもそれぞれ $0.2 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.2 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.6 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.1 \text{ mg/m}^2$  となるように添加した。

【0091】青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンをそれぞれハロゲン化銀1モルあたり $1 \times 10^{-4}$ モル、 $2 \times 10^{-4}$ モル添加した。

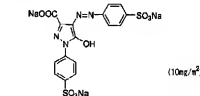
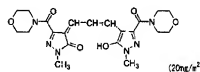
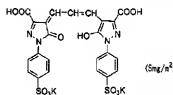
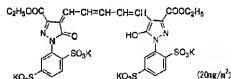
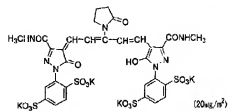
【0092】赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブタルの共重合体ラテックス(質量比1:1、平均分子量200000~400000)を $0.05 \text{ g/m}^2$ 添加した。

【0093】第二層、第四層および第六層にカテコール-3,5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ $6 \text{ mg/m}^2$ 、 $6 \text{ mg/m}^2$ 、 $18 \text{ mg/m}^2$  となるように添加した。

【0094】イライゼーション防止のために以下の染料(カッコ内は塗布量を示す。)を添加した。

【0095】

【化15】

(10mg/m<sup>2</sup>)(20mg/m<sup>2</sup>)(5mg/m<sup>2</sup>)(20mg/m<sup>2</sup>)(20mg/m<sup>2</sup>)

【0096】(層構成)以下に各層構成を示す。数字は塗布料( $\text{g/m}^2$ )を示す。ハロゲン化銀乳剤は銀塗布換算量を示す。

【0097】支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料(TiO<sub>2</sub>:含有率16質量%、ZnO:含有率4質量%)と蛍光増

白剤(4,4'-ビス(5-メチルベンゾキザゾリル)スチルベン 含有率0.03質量%)、青味染料(群青)を含む]

第一層(青感性乳剤層)

塩化銀乳剤A(立方体、平均粒子サイズ0.74μmの大サイズ乳剤Aと0.65μmの小サイズ乳剤Aとの5:5混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.08と0.10。サイズとも臭化銀0.3モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。)

	0.24
ゼラチン	1.25
イエローカプラー(ExY)	0.57
色像安定剤(Cpd-1)	0.07
色像安定剤(Cpd-2)	0.04
色像安定剤(Cpd-3)	0.07
溶媒(Solv-1)	0.21.

[0098]

第二層(混色防止層)

ゼラチン	0.99
混色防止剤(Cpd-4)	0.09
混色防止助剤(Cpd-5)	0.018
安定剤(Cpd-6)	0.13
混色防止剤(Cpd-7)	0.01
溶媒(Solv-1)	0.06
溶媒(Solv-2)	0.22.

[0099]

第三層(緑感性乳剤層)

塩化銀乳剤B(立方体、平均粒子サイズ0.45μmの大サイズ乳剤Bと0.35μmの小サイズ乳剤Bとの1:3混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.10と0.08。サイズとも臭化銀0.4モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。)

	0.14
ゼラチン	1.36
マゼンタカプラー(ExM)	0.15
紫外線吸収剤(UV-1)	0.05
紫外線吸収剤(UV-2)	0.03
紫外線吸収剤(UV-3)	0.02
紫外線吸収剤(UV-4)	0.04
色像安定剤(Cpd-2)	0.02
混色防止剤(Cpd-4)	0.002
安定剤(Cpd-6)	0.09
色像安定剤(Cpd-8)	0.02
色像安定剤(Cpd-9)	0.03
色像安定剤(Cpd-10)	0.01
色像安定剤(Cpd-11)	0.0001
溶媒(Solv-3)	0.11
溶媒(Solv-4)	0.22
溶媒(Solv-5)	0.20.

[0100]

第四層(混色防止層)

ゼラチン	0.71
------	------

混色防止剤 (Cpd-4)	0.06
混色防止助剤 (Cpd-5)	0.013
安定剤 (Cpd-6)	0.10
混色防止剤 (Cpd-7)	0.007
溶媒 (Solv-1)	0.04
溶媒 (Solv-2)	0.16。

【0101】

## 第五層 (赤感性乳剤層)

塩化銀微乳剤C (立方体、平均粒子サイズ0.40 $\mu$ mの大サイズ乳剤Cと0.30 $\mu$ mの小サイズ乳剤Cとの5:5混合物 (銀モル比)、粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11。各サイズ乳剤とも臭化銀0.5モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。)

	0.20
ゼラチン	1.11
シアンカプラー (ExC-1)	0.15
シアンカプラー (ExC-2)	0.10
色像安定剤 (Cpd-1)	0.25
色像安定剤 (Cpd-14)	0.03
色像安定剤 (Cpd-15)	0.10
色像安定剤 (Cpd-16)	0.08
色像安定剤 (Cpd-17)	0.05
色像安定剤 (Cpd-18)	0.01
溶媒 (Solv-5)	0.23。

【0102】

## 第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0.46
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.14
紫外線吸収剤 (UV-2)	0.05
紫外線吸収剤 (UV-3)	0.04
紫外線吸収剤 (UV-4)	0.06
溶媒 (Solv-7)	0.25。

【0103】

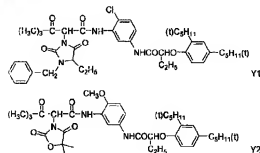
## 第七層 (保護層)

ゼラチン	1.00
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%)	0.04
流動パラフィン	0.02
界面活性剤 (Cpd-13)	0.01

(ExY) イエローカプラー

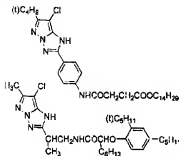
Y1とY2の60:40混合物 (モル比)

【化16】



【0104】(ExM) マゼンタカプラー  
M1とM2の60:40混合物(モル比)

【化17】



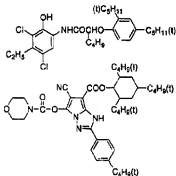
M1

M2

【0105】(ExC)シアンカブラー

ExC-1とExC-2の60:40混合物(モル比)

【化18】



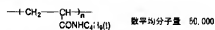
ExC-1

ExC-2

【0106】

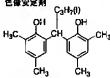
【化19】

(Gpd-1) 色像安定剂

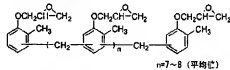


數平均分子量 50,000

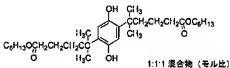
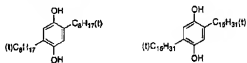
(Cpd-2) 色像安定劑



(Cod-3) 色像安定剂



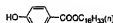
(Opd-4) 湿色防止剂



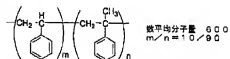
【0107】

【化20】

(Gpd-5) 混色防止剤

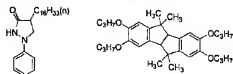


(Opd-6) 安定剂



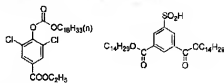
(Cpd-7) 混色防止剤

(Conf-8) 绝密安定期



(Cpd-9) 色像安定剂

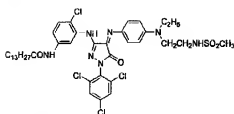
(Cpd-10) 色氨酸合成酶



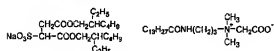
【0108】

【化21】

(Cpd-11)



(Cpd-13) 界面活性剤

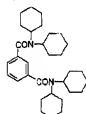


/ 3 混合物 (モル比)

【0109】

【化22】

(Cpd-14)



(Cpd-16)



1 : 1 混合物 (モル比)

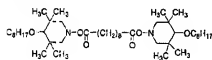
(Cpd-18)



(Cpd-17)



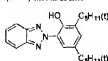
(Cpd-18)



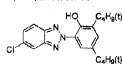
【0110】

【化23】

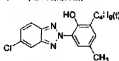
(UV-1) 紫外線吸収剤



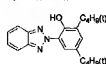
(UV-3) 紫外線吸収剤



(UV-2) 紫外線吸収剤



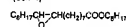
(UV-4) 紫外線吸収剤



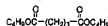
【0111】

【化24】

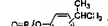
(Solv-1)



(Solv-3)



(Solv-5)



(Solv-7)



(Solv-2)



(Solv-4)



(Solv-6)



【0112】(3) 現像処理

上記の感光材料試料を127mm幅のロール状に加工し、富士写真フイルム(株)製ミニロポプリンタープロセッサー PP350を用いて感光材料試料に平均濃度のネガティブフィルムから像線露光を行い、下記処理工程にて使用した発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の0.5倍となるまで連続処理(ランニングテスト)を行った。

【0113】

処理工程	温度	時間	補充量
発色現像	38.5℃	45秒	45mL
漂白定着	38.0℃	45秒	35mL
リンス1	38.0℃	20秒	—
リンス2	38.0℃	20秒	—
リンス3	38.0℃	20秒	—
リンス4	38.0℃	20秒	175mL
乾燥	80℃		

(注)

\* 感光材料1m<sup>2</sup>あたりの補充量

\*\* 富士写真フイルム(株)製リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス(3)に装着し、リンス(3)からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール(RC50D)へ送る。阿槽で送られた透過水はリンス(4)に供給し、濃縮液はリンス(3)に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300mL/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。リンスは(4)から(1)への4タンク向流方式とした。

【0114】各処理液の組成は以下の通りである。

【0115】

(発色現像液)	[タンク液]
水	800mL
本発明の化合物	2mmol
蛍光増白剤(FL-1)	0.35g
トリイソプロパノールアミン	8.8g
ポリエチレングリコール平均分子:300	10.0g
エチレンジアミン4酢酸	4.0g
亜硫酸ナトリウム	0.10g
塩化カリウム	10.0g
4,5-ジヒドロキシベンゼン	
1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナート エチル)ヒドロキシルアミン	8.5g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N- (β-メタンスルホンアミドエチル)アニリン	
・3/2硫酸塩・モノハイドレード	4.8g
炭酸カリウム	26.3g
水を加えて全量	1000mL
pH(25℃、硫酸とKOHで調整)	10.15

発色現像補充液には(1)で調整した発色現像組成物を

【0116】

3.8倍に水で希釈した液を用いた。

(漂白定着液)	[タンク液]	[補充液]
水	800mL	800mL
チオ硫酸アンモニウム(750g/mL)	107mL	214mL
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	8.3g	16.5g
エチレンジアミン4酢酸鉄(III)アンモニウム		
	47.0g	94.0g
エチレンジアミン4酢酸	1.4g	2.8g
硝酸(67%)	16.5g	33.0g
イミダゾール	14.6g	29.2g
亜硫酸アンモニウム	16.0g	32.0g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1g	46.2g
水を加えて全量	1000mL	1000mL

pH (25℃、硝酸とアンモニア水で調整) 6.5 6.5。

【0117】

(リンス液)

塩素化イソシアヌレートナトリウム

(タンク液)

0.02g 0.02g

(補充液)

脱イオン水(電導度 $5\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下) 1000mL 1000mL

pH (25℃)

6.5 6.5

(4) 評価

(i) 沈殿析出に対する安定性

調製した発色現像組成物をガラスボトルに入れて-5℃及び室温において4週間保存した。試験結果の評価は経時後の液状を視覚によって判定し、著しい沈殿を生じた水準を×、明らかに沈殿を生じた水準を×、わずかに沈殿が認められた水準を△、沈殿を生じないが濁りある水準を○、濁りも沈殿も認められず全く透明な水準を◎とする5段階評価を行った。

【0118】(ii) カラーペーパー処理での写真特性  
現像処理を実施した未露光の感光材料試料について

50mmΦ積分球を装着した日立製作所(株)製U-3500型分光光度計を用いて反射スペクトルを測定し、450nmの吸光度を $D_B$ とした。次に各試料を40℃の蒸留水を用いて5分間水洗し、乾燥した後同じ測定を行い、このときの450nmの吸光度を $D_{Bw}$ とした。

【0119】下式に基づき $\Delta D_B$ を求め、残留増感色素に起因するステインの程度を評価した。

【0120】 $\Delta D_B = D_B - D_{Bw}$

(iii) 結果

【表1】

表1

試料	添加化合物	添加量(mol)	析出評価(-5℃)	析出評価(室温)	写真特性評価( $\Delta D_B$ )	備考
1-1	なし	—	◎	◎	0.020	比較例
1-2	FL-2	15	××	×	0.005	比較例
1-3	13	15	◎	◎	0.005	本発明
1-4	20	15	○	◎	0.007	本発明
1-5	22	15	◎	◎	0.006	本発明

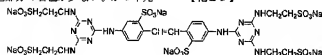
【0121】化合物 FL-2を用いた試料1-2(比較例)は、残留増感色素に起因するステインは本発明の化合物と同等または近いレベルであるが、処理組成物の経時により沈殿を生じる。試料1-1(比較例)では沈殿を生じないため、沈殿は添加した化合物に起因する。

【0122】本発明の処理組成物を用いて現像処理を実施した感光材料は残留増感色素に起因するステイン $\Delta D_B$ が小さくすなわち白地部分の着色が少ない。かつ本発

明の処理組成物は4週間経時しても室温では全く透明、低温(-5℃)においても全く透明または濁りが認められる程度であり沈殿を生じることはない。これより本発明が処理後において感光材料の残留増感色素に起因するステインを低減する作用に優れ、かつ処理組成物の低温保存時において析出沈殿物の生じない組成物であることが示された。

【0123】

【化25】



FL-2

【0124】

実施例2

(1) 漂白組成物の調製

水	400mL
本発明の化合物	表2
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	50.0g
エチレンジアミン4酢酸塩(III) アンモニウム	210g
エチレンジアミン4酢酸	7.5g
硝酸アンモニウム	24.0g

水を加えて全量 1000mL  
pH (25℃、硝酸とアンモニア水で調整) 6.00.

【0125】

## (2) 定着組成物の調製

本発明の化合物 表3  
ナオ硫酸アンモニウム (750g/mL) 575mL  
イミダゾール 7.5g  
エチレンジアミン4酢酸 9.0g  
亜硫酸アンモニウム 183g  
水を加えて全量 1000mL  
pH (25℃、硝酸とアンモニア水で調整) 6.00.

【0126】(3) 現像処理

実施例1と同様の現像処理を行なった。ただし発色現像補充液には 実施例1の試料1-1を3.8倍に水で希釈した液を用いた。漂白定着液の補充液には(1)で調製した漂白組成物と(2)で調製した定着組成物を1:1に混合し1.5倍に希釈した液を用いた。漂白定着液のタンク液は(1)で調製した漂白組成物と(2)で調製した定着組成物を1:1に混合し3倍に希釈した液を用いた。漂白組成物と定着組成物の組み合わせは表4の

通りである。

【0127】(4) 評価

(i) 沈殿析出に対する安定性

実施例1と同様の評価を行なった。

【0128】(ii) カラーペーパー処理での写真特性

実施例1と同様の評価を行なった。

【0129】(iii) 結果

【表2】

表2

試料	添加化合物	添加量 (mmol)	析出評価 (-5℃)	析出評価 (室温)	備考
2-1	なし	—	◎	◎	比較例
2-1	8	6	◎	◎	本発明
2-3	13	6	◎	◎	本発明
2-4	20	6	◎	◎	本発明
2-5	22	6	◎	◎	本発明

【0130】

【表3】

表3

試料	添加化合物	添加量 (mmol)	析出評価 (-5℃)	析出評価 (室温)	備考
3-1	なし	—	◎	◎	比較例
3-2	8	6	○	◎	本発明
3-3	13	6	◎	◎	本発明
3-4	20	6	○	◎	本発明
3-5	22	6	○	◎	本発明

【0131】

【表4】

表4

漂白組成物	定着組成物	写真特性 評価 (ΔD <sub>B</sub> )	備考
2-1	3-1	0.020	比較例
2-3	3-1	0.009	本発明
2-3	3-3	0.007	本発明
2-1	3-5	0.010	本発明
2-5	3-5	0.008	本発明

【0132】表2及び表3より本発明の処理組成物は4週間経時しても室温では全く透明、低温 (-5℃) においても全く透明または濁りが認められる程度であり沈殿

を生じることはない。表4より本発明の処理組成物を用いて現像処理を実施した感光材料は残留増感色素に起因するステインΔD<sub>B</sub>が小さくすなわち白地部分の着色が少ない。これより本発明が処理後において感光材料の残留増感色素に起因するステインを低減する作用に優れ、かつ処理組成物の低温保存時において析出沈殿物の生じない組成物であることが示された。

【0133】

【発明の効果】以上に詳記したように、一般式(I)で示されるトリアジン誘導体を含有する本発明のハロゲン化銀写真感光材料用処理組成物及びそれを用いる画像形成方法は、処理済みの感光材料に生ずる残留増感色素に起因するステインが低減され、かつ処理組成物の低温保存

(24) 102-296744 (P2002-296744A)

時においても析出沈殿物の生じることのない優れた効 果を有する。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H016 BK03 BL05 BL09